

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

554 322

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/098288 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 39/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/004414**

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. April 2004 (27.04.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
10320551.9 7. Mai 2003 (07.05.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BAYER CHEMICALS AG** [DE/DE]; 51368 Lev-
erkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **UHR, Hermann**
[DE/DE]; Christian-Hess-Str. 81, 51373 Leverkusen
(DE). **BRUNS, Rainer** [DE/DE]; Walter-Flex-Str. 9,
51373 Leverkusen (DE). **ROTHER, Heinz-Joachim**
[DE/DE]; Dahlerdyk 124e, 47803 Krefeld (DE). **REN-**
NER, Gerd-Friedrich [DE/DE]; Am Lingenstock 41,
51515 Kürten (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CHEMICALS AG**;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **POLYETHYLENE GLYCOL ESTERS OF R-(+)-MCCPP ACID**

(54) Bezeichnung: **POLYETHYLENGLYKOLESTER DER R-(+)-MCCPP-SÄURE**

(57) Abstract: Disclosed are novel, enantiomer-enriched polyethylene glycol esters of R-(+)-2-(4-chloro-2-methylphenoxy)-propi-
onic acid and any mixtures thereof, which are extremely suitable as root growth inhibitors and can be used as such for protecting
building structures and building materials.

(57) Zusammenfassung: Die neuen, enantiomerenangereicherten Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-
propionsäure und deren beliebige Mischungen untereinander eignen sich hervorragend als Durchwurzelungsinhibitoren und können
als solche zum Schutz von Bauwerken und Baustoffen eingesetzt werden.

WO 2004/098288 A1

Polyethylenglykolester der R-(+)-MCP-Propionsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, enantiomerenangereicherte Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure, deren beliebige Mischungen untereinander, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Durchwurzelungsinhibitoren.

Bei Baustoffen führt Wurzeldurchwuchs zu unerwünschten Materialschäden. Besonders plastische Materialien, wie Dichtungsmassen, Dachbahnen, aber auch Asphalt können von Pflanzenwurzeln zerstört werden. Das Eindringen von Wurzeln in Dichtungen von Kanälen und Abwasserleitungen, in Flachdachabdeckungen, in Bitumenisolierungen von Rohrleitungen, Brücken- und Wasserbauten sowie das Ein- und Durchwachsen von Wurzeln bei leichten Bitumen-Straßen sind allgemein bekannte Probleme. Undichtigkeiten, Korrosion, Schäden an Gebäuden, Straßen und Rohrleitungen können die Folge sein.

Um diese Schäden zu verhindern, wird z.B. in F. Hegemann, Abiogene Bitumenadditive, Bitumen-Teere-Asphalte-Peche 24, 105 (1973) beschrieben, Baustoffe mit wurzelwidrigen Wirkstoffen zu versetzen.

Aus der DE-A 1196115 sind Polyethylenglykolester der 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure bekannt, die eine Wurzelhemmende Wirkung haben.

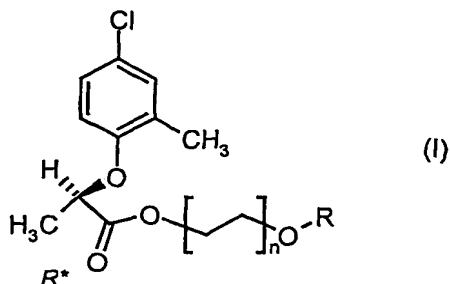
In der DE-A 4412330 sind Verfahren zur Herstellung von Polyethylenglykolestern der 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure beschrieben, die von Polyethylenglykolen mit einer Molmassenverteilung von 170 bis 230 ausgehen, wobei die erhaltenen Produkte verbesserte wurzelinhibierende Eigenschaften aufweisen sollen.

Die WO 9506408 beschreibt die Verwendung von speziellen Estern der 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure zum Schutz von Bauwerken, Baustoffen und Isoliermassen gegen Durchwurzelung.

Außerdem ist bekannt, dass für herbizide Anwendungen im Pflanzenschutz, bei denen 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure eingesetzt wird, das R-(+)-Isomer deutlich wirksamer wie das S-(-)-Isomer oder die racemische Mischung ist (vgl. B. Åberg, *Swedish J. agric. Res* 1973, 3, 49).

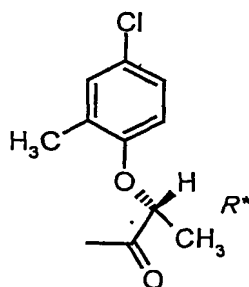
Überraschenderweise wurden nun neue, enantiomerenangereicherte Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der allgemeinen Formel (I) sowie deren Mischungen untereinander gefunden, die eine deutlich bessere Wirkung als Durchwurzelungsinhibitoren haben als entsprechende Polyethylenglykolester der racemischen 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure oder Polyethylenglykolester der S-(-)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind enantiomerenangereicherte Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der allgemeinen Formel (I) und deren beliebige Mischungen untereinander



5 worin

R für H oder einen Rest der Formel



steht, und

n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 20 steht, und

10 R^* die R-Konfiguration des chiralen Kohlenstoffatoms bezeichnet.

Enantiomerenangereicht im Sinne der Erfindung bedeutet enantiomerenreine Verbindungen oder Mischungen von Enantiomeren einer Verbindung, in denen ein Enantiomer in einem Enantiomerenüberschuss, im Folgenden auch ee (enantiomeric excess) genannt, im Vergleich zum anderen Enantiomer vorliegt. Bevorzugt beträgt dieser Enantiomerenüberschuss 70 bis 100 % ee, besonders
 15 bevorzugt 80 % bis 100 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 90 bis 100 Mol-%.

Enantiomerenangereicht im Sinne der Erfindung bezieht sich auf die Konfiguration des mit R^* bezeichneten Kohlenstoffatoms in Formel (I) und (III).

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von enantiomerenangereicherten Verbindungen der Formel (I) oder deren Mischungen untereinander zum Schutz von
 20 technischen Materialien, insbesondere von Bauwerken, Baustoffen und Bauhilfsmitteln gegen Ein- und Durchwachsen von Wurzeln.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen enantiomerenangereicherten Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure und der erfindungsgemäßen Mischungen können die zur Verhinderung von Wurzeldurchwuchs notwendigen Einsatzmengen deutlich reduziert werden. Dieses ist aus ökologischen Gründen besonders zu befürworten, da man nur das wirksame

5 Enantiomer einsetzt und unwirksame Verbindungen nicht in die Umwelt gebracht werden.

Aus dem Pflanzenschutz ist zwar bekannt, dass die herbizide Wirkung der freien R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure höher wie die der racemischen 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure ist, eine Übertragung der herbiziden Effekte im Pflanzenschutz auf die durchwurzelungsinhibierenden Wirkungen z.B. in Folien oder Dachbahnen ist aber nicht nahe-

10 liegend. Im Falle der herbiziden Anwendung werden unerwünschte Pflanzen zerstört, andererseits soll aber beim Einsatz von Durchwurzelungsinhibitoren nur das Einwachsen von Wurzeln verhindert werden. Durchwurzelungsinhibitoren zeigen in der Anwendung in Dichtungsmassen, Folien oder Dachbahnen keinerlei herbizide Wirkungen, so dass sie sich beispielsweise gut als Unterlage und Wasserbarriere für Dachbegrünungen eignen.

15 Außerdem ist als überraschend zu bezeichnen, dass es bei den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), entgegen dem allgemeinen Fachwissen, sowohl unter den Bedingungen der Herstellung als auch der Einarbeitung in technische Materialien, bei denen Temperaturen bis zu 200°C benötigt werden, nicht zu einer Racemisierung kommt.

Bevorzugt sind enantiomerenangereicherte Verbindungen der allgemeinen Formel (I), oder deren

20 Mischungen untereinander, in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 steht.

Besonders bevorzugt sind enantiomerenangereicherte Verbindungen der allgemeinen Formel (I), oder deren Mischungen untereinander, in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 8 steht.

25 Des weiteren sind beliebige Mischungen von enantiomerenangereicherten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) untereinander Gegenstand der Erfindung.

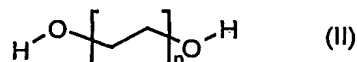
Im allgemeinen sind in diesen erfindungsgemäßen Mischungen die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) in Konzentrationen von jeweils bis zu 80 Gew.-% enthalten, wobei sich die Summe der Einzelkomponenten der Formel (I) auf 100 Gew.-% addiert. Bevorzugt sind

30 erfindungsgemäße Mischungen in welchen die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit $n = 3$ bis 10 mit jeweils 0 bis 80 Gew.-% enthalten sind und die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit $n = 1$ sowie die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit n

= 2 mit jeweils 0 bis 5 Gew.-% enthalten sind, wobei sich die Summe der Einzelkomponenten der Formel (I) auf 100 Gew.-% addiert.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) worin die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit $n = 3$ bis 8 mit jeweils bis zu 80 Gew.-% enthalten sind, die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit $n = 9$ sowie die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit $n = 10$ mit jeweils 0 bis 10 Gew.-% enthalten sind und die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit $n = 1$ sowie die Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) mit $n = 2$ mit jeweils < 1 Gew.-% enthalten sind, wobei sich die Summe der Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) auf 100 Gew.-% addiert.

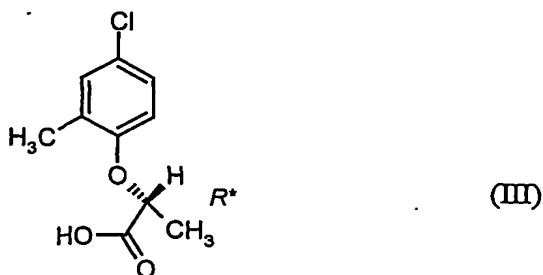
Die erfindungsgemäßen enantiomerenangereicherten Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der allgemeinen Formel (I) können hergestellt werden, indem man Polyethylenglykol der allgemeinen Formel (II)



15 worin

n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, bevorzugt für eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 und ganz besonders bevorzugt für eine ganze Zahl zwischen 2 und 8 steht,

zusammen mit enantiomerenangereicherter R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der Formel (III)



20

erhitzt und entstehendes Reaktionswasser abdestilliert. Gegebenenfalls kann das Abdestillieren von Reaktionswasser durch Anlegen von Vakuum unterstützt werden. Außerdem können gegebenenfalls auch Katalysatoren, wie beispielsweise Säuren eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis zwischen R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der Formel (III) und dem Polyethylenglykol der Formel (II) beträgt im allgemeinen zwischen 1 : 1,2 und 2,2 : 1.

Bevorzugt liegt das molare Verhältnis zwischen R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure und dem Polyethylenglykol der Formel (II) zwischen 1 : 1 und 2,1 : 1.

Die Temperaturen der Reaktion können in einem breiten Bereich variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 100 und 250°C.

- 5 Bevorzugt liegen die Reaktionstemperaturen zwischen 130 und 230°C, besonders bevorzugt zwischen 150 und 210°C.

Durch Anlegen von Vakuum kann das Abdestillieren von Reaktionswasser unterstützt werden. Dabei ist es möglich bereits zu Beginn der Reaktion Vakuum anzulegen oder erst in Laufe der Reaktion.

- 10 Im allgemeinen kann das Vakuum bis zu 0,5 mbar abgesenkt werden, bevorzugt wird ein Vakuum bis 1 mbar eingesetzt.

Die in die Reaktion eingesetzte enantiomerenangereicherte R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure, sowie die Polyethylenglykole sind bekannt und kommerziell erhältlich.

- 15 Die Mischungen aus enantiomerenangereicherten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich entweder dadurch erhalten, dass man die enantiomerenangereicherten Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (I) miteinander mischt oder bei der Herstellung statt reiner Polyethylenglykole, Mischungen aus Polyethylenglykolen der allgemeinen Formel (II) einsetzt.

- Im allgemeinen können in den für die Synthese der Mischungen eingesetzten Polyethylenglykolgemischen die einzelnen Polyethylenglykole der allgemeinen Formel (II) in Konzentrationen
20 jeweils bis zu 80 Gew.-% enthalten sein, wobei sich die Summe der Einzelkomponenten auf 100 Gew.-% addiert.

- Bevorzugt werden Polyethylenglykolgemische eingesetzt, in welchen die einzelnen Polyethylenglykole der allgemeinen Formel (II) mit $n = 3$ bis 10 mit jeweils bis zu 80 Gew.-% enthalten sind und die einzelnen Polyethylenglykole der allgemeinen Formel (II) mit $n = 1$ und die der Formel (II)
25 mit $n = 2$ mit jeweils 0 bis 5 Gew.-% enthalten sind, wobei sich die Summe der eingesetzten Polyethylenglykole der allgemeinen Formel (II) auf 100 Gew.-% addiert.

- Besonders bevorzugt werden Mischungen von Polyethylenglykolen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, wobei die einzelnen Polyethylenglykole mit $n = 3$ bis 8 mit jeweils bis zu 80 Gew.-% enthalten sind, die Polyethylenglykole der allgemeinen Formel (II) mit $n = 9$ sowie die der
30 allgemeinen Formel (II) mit $n = 10$ mit jeweils 0 bis 10 Gew.-% enthalten sind und die Polyethylenglykole der allgemeinen Formel (II) mit $n = 1$ sowie die der allgemeinen Formel (II)

mit $n = 2$ mit jeweils < 1 Gew.-% enthalten sind, wobei sich die Summe der eingesetzten Polyethylenglykole der Formel (II) auf 100 Gew.-% addiert.

Die erfindungsgemäßen enantiomerenangereicherten Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der allgemeinen Formel (I) und Mischungen dieser enantiomerenangereicherten Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der Formel (I) untereinander können insbesondere zum Schutz von Bauwerken wie z.B. Kanälen, Rohrleitungen, Häusern, Dächern, Strassen, Brücken- und Wasserbauten sowie von Baustoffen und Bauhilfsmitteln wie z.B. Zement, Kunststoff-Folien, Dachbahnen sowie von Baustoff-Zubereitungen wie z.B. Anstrichen, Dichtungs- und Isoliermassen gegen Ein- und Durchwachsen von Wurzeln verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Mischungen können generell direkt auf die zu schützenden technischen Materialien aufgetragen oder mit diesen vermischt werden. So können z.B. Bauwerke direkt mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Mischungen behandelt werden, oder sie können mit Baustoff-Zubereitungen z.B. auf Basis von Bitumen oder Teerpechen, die eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, behandelt werden. Die Baustoffe und Bauhilfsmitteln können z.B. mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) oder deren Mischungen vermischt werden.

Die Baustoff-Zubereitungen können hergestellt werden, indem man eine handelsübliche Baustoff-Zubereitung, z.B. auf Basis von Bitumen oder Teerpechen, oder einen Anstrich oder eine Dichtungs- oder Isoliermasse mit einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) versetzt oder vermischt. Der Gehalt an enantiomerenangereichertem Wirkstoff der Formel (I) in den Baustoffen, Bauhilfsmitteln und Baustoff-Zubereitungen beträgt dabei im allgemeinen 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die jeweilige Zubereitung bzw. den jeweiligen Baustoff.

Beispiele:**Beispiel 1**

(Diesters von Tetraethylenglykol mit R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure)

- 60 g (0,28 Mol) R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure, 24,7 g (0.13 Mol)
5 Tetraethylenglykol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einem Rundkolben mit Destilla-
tionsbrücke zusammengegeben und 6 h bei 180°C Innentemperatur gerührt. Hierbei destillierte
entstehendes Reaktionswasser ab. Anschließend wurde die Temperatur auf 160°C abgesenkt und
bei einem Druck von 80 mbar innerhalb von 6 h weiteres Reaktionswasser abdestilliert. Der Rück-
stand wurde über Kieselgel (Ethylacetat/ Toluol = 1:1) filtriert. Nach dem Abdampfen des
10 Lösungsmittels erhielt man 71 g (68 % der Theorie) des Diesters von Tetraethylenglykol mit R-
(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure als hellrotes Öl. $[\alpha]_D^{20} = + 15,4^\circ$ (c = 1, Ethanol)
mit einem Enantiomerenüberschuss von > 95 Mol-%.

Beispiel 2

- (Diesters von Tetraethylenglykol mit rac-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure/Vergleichs-
15 verbindung)

- 60 g (0,28 Mol) rac-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure, 24,7 g (0.13 Mol) Tetraethylen-
glykol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einem Rundkolben mit Destillationsbrücke
zusammengegeben und 6 h bei 180°C Innentemperatur gerührt. Hierbei destillierte entstehendes
Reaktionswasser ab. Anschließend wurde die Temperatur auf 160°C abgesenkt und bei einem
20 Druck von 80 mbar innerhalb von 6 h weiteres Reaktionswasser abdestilliert. Der Rückstand
wurde über Kieselgel (Ethylacetat/ Toluol = 1:2) filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungs-
mittels erhielt man 82 g des Diesters von Tetraethylenglykol mit rac-2-(4-Chlor-2-methylphen-
oxy)-propionsäure als Öl. $[\alpha]_D^{20} = + 0,1^\circ$ (c = 1, Ethanol)

Beispiel 3

- 25 719 g (2,18 Mol) R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure und 385 g einer Glykol-
mischung, bestehend aus 33,6 % Triethylenglykol, 65,5 % Tetraethylenglykol und 1,2 %
Pentaethylenglykol wurden in einem Planschliffreaktionsgefäß mit Destillationsbrücke vorgelegt
und bei Normaldruck innerhalb von 4 h die Temperatur auf 200°C erhöht. Hierbei destillierte
entstehendes Reaktionswasser mit leichten Verunreinigungen ab. Anschließend wurde zur
30 Entfernung weiteren Reaktionswassers Vakuum (2 mbar) angelegt und weitere 16 h bei 200°C

gerührt. Anschließend wurde abgekühlt und das Reaktionsprodukt über das Bodenventil abgelassen. Man erhielt 1010 g eines braunen Öls.

Zur Bestimmung der optischen Reinheit wurden 1,5 g NaOH in 10 ml Ethanol gelöst, mit 10 g des oben hergestellten Produktes versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde
5 auf 100 ml Wasser gegossen, 2 mal mit CH_2Cl_2 gewaschen und mit verdünnter HCl auf pH = 1-2 angesäuert. Das ölige Produkt wurde dann nochmals in 10 %iger NaOH gelöst, mit Toluol gewaschen und die Säure erneut durch Ansäuern mit HCl (10 %ig) ausgefällt. Nach trocknen im Vakuum wurde der Drehwert bestimmt: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 15,3^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3). Die zur Reaktion einge-
10 setzte R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure wies einen Drehwert auf von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 15,1^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3). Das erhaltene Produkt hatte einen Enantiomerenüberschuss von > 95 Mol-%.

Beispiel 4

(Vergleichsverbindung aus S-(-)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure)

39 g (0,18 Mol) S-(-)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure, 16,41 g (0,08 Mol) Tetraethylenglykol und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einem Rundkolben mit Destillations-
15 brücke zusammengegeben und 6 h bei 180°C Innentemperatur gerührt. Hierbei destilliert entstehendes Reaktionswasser ab. Anschließend wurde die Temperatur auf 160°C abgesenkt und bei einem Druck von 80 mbar innerhalb von 6 h weiteres Reaktionswasser abdestilliert. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Ethylacetat/ Toluol = 1:1) filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 37,4 g (= 75 % der Theorie) des Diesters von Tetraethylenglykol mit S-(-)-2-(4-
20 Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure als oranges Öl.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 15,7^\circ$ ($c = 1$, Ethanol)

Beispiel 5

(Temperung des Produktes aus Beispiel 3)

4 g des Produktes aus Beispiel 3 wurden 48 h in 40 ml o-Dichlorbenzol bei 180°C gerührt. Im Vakuum wurde die größte Menge an o-Dichlorbenzol abdestilliert. Anschließend gab man unter Kühlung eine Mischung von 0,6 g 50 %iger NaOH und 4 ml Ethanol zu und rührte 16 h bei Raumtemperatur. Dann wurde auf 40 ml Wasser gegeben und der pH Wert auf > 10 eingestellt. Man wusch zügig dreimal mit CH_2Cl_2 und säuerte die wässrige Phase mit HCl an, wobei sich ein Öl abschied, welches langsam auskristallisierte. Man saugte ab, trocknete im Vakuum, verrührte noch einmal mit n-Hexan und trocknete erneut im Vakuum. Man erhielt 1,52 g braun-beige Kristalle.

$$[\alpha]_D^{20} = +15,3^\circ \text{ (c = 1, Ethanol)}$$

Beispiel 6

(Temperung des Produktes aus Beispiel 3 mit Zuschlagsstoffen)

4 g des Produktes aus Beispiel 3, sowie 2 g Kalksteinmehl, 2 g SBS-Kautschuk und 40 g o-Dichlorbenzol wurden 48 h bei 180°C gerührt.

Zunächst wurde mit 50 ml Methanol versetzt und von Unlöslichem abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Zum Rückstand gab man anschließend unter Kühlung eine Mischung von 0,6 g 50 %iger NaOH und 4 ml Ethanol zu und rührte 16 h bei Raumtemperatur. Dann wurde auf 40 ml Wasser gegeben und der pH Wert auf > 10 eingestellt. Man wusch zügig dreimal mit CH₂Cl₂ und säuerte die wässrige Phase mit HCl an, wobei sich ein Öl abschied, welches langsam auskristallisierte. Man saugte ab, trocknete im Vakuum, verrührte noch einmal mit n-Hexan und trocknete erneut im Vakuum. Man erhielt 1,55 g beige Kristalle.

$$[\alpha]_D^{20} = +15,6^\circ \text{ (c = 1, Ethanol)}$$

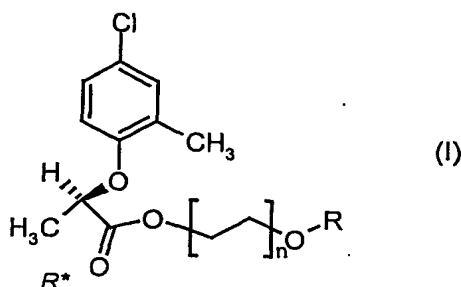
Beispiel 7

Die Verbindungen und Mischungen der Beispiele 1 und 2 wurden gemäß DIN 4063 (Lupinentest) auf ihre Wirkung auf Hemmung der Durchwurzelung geprüft:

Komponente	Konzentration	Anzahl Wurzeleinwuchs	Anzahl Wurzeldurchwuchs
Beispiel 1	0,1 %	ca. 40	0
	0,2 %	ca. 15	0
	0,5 %	1	0
Beispiel 2	0,1 %	ca. 40	1
	0,2 %	ca. 40	0
	0,5 %	ca. 10	0
	1,0 %	0	0
Beispiel 4 (Vergleichs- verbindung)	0,1 %	> 50	> 50
	0,2 %	> 50	> 50
	0,5 %	> 50	> 50
	1,0 %	ca. 40	ca. 40

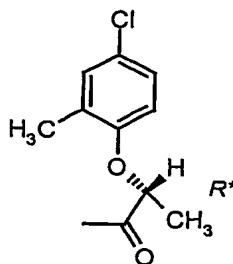
Patentansprüche

1. Enantiomerenangereicherte Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der allgemeinen Formel (I) und deren beliebige Mischungen untereinander



5 worin

R für H oder einen Rest der Formel

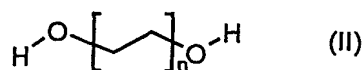


steht, und

n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 20 steht, und

10 R^* die R-Konfiguration des chiralen Kohlenstoffatoms bezeichnet.

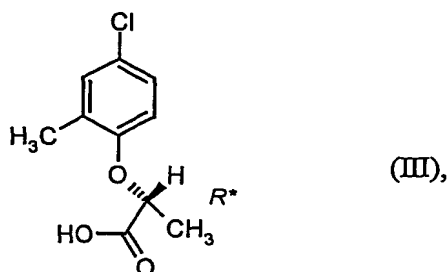
2. Enantiomerenangereicherte Verbindungen gemäß Anspruch 1, oder deren Mischungen untereinander, wobei in Formel (I) n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 10 steht.
3. Mischungen enthaltend 0 bis 80 Gew.-% an mindestens zwei enantiomerenangereicherte Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, wobei sich die Summe der Einzelkomponenten der Formel (I) auf 100 Gew.-% addiert.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von enantiomerenangereichertem Polyethylenglykolester der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der allgemeinen Formel (I) oder deren Mischungen untereinander gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Polyethylenglykol der allgemeinen Formel (II)



worin

n für eine Zahl zwischen 1 und 20 steht,

zusammen mit enantiomerenangereicherter R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der Formel



gegebenenfalls in Gegenwart von einem oder mehreren Katalysatoren erhitzt und entstehendes Reaktionswasser abdestilliert.

5. Verwendung von enantiomerenangereicherten Polyethylenglykolestern der R-(+)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure der allgemeinen Formel (I) gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 zum Schutz von technischen Materialien gegen Ein- und Durchwachsen von Wurzeln.
6. Verwendung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um Bauwerke, Baustoffe und Bauhilfsmittel handelt.
7. Mittel enthaltend enantiomerenangereicherte Verbindungen der Formel (I) gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 sowie mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel und gegebenenfalls weitere Verarbeitungshilfsmittel, Füll- und Zusatzstoffe.
8. Verfahren zum Schützen von technischen Materialien gegen Ein- und Durchwachsen von Wurzeln, dadurch gekennzeichnet, dass man enantiomerenangereicherte Verbindungen der Formel (I) gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 entweder direkt auf das zu schützende technische Material aufträgt oder damit vermischt oder das technische Material mit einem Mittel gemäß Anspruch 7 behandelt.
9. Technische Materialien enthaltend enantiomerenangereicherte Verbindung der Formel (I) gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3.

10. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 7 zum Schutz technischer Materialien gegen Ein- und Durchwachsen von Wurzeln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N39/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95/06408 A (BAYER AG ; HEUER LUTZ (DE); ROTHER HEINZ JOACHIM (DE)) 9 March 1995 (1995-03-09) cited in the application page 2, line 4 - line 8 page 3, line 11 - line 12 page 4, line 6 - line 7 page 5	1-10
Y	DE 44 12 330 A (BAYER AG) 12 October 1995 (1995-10-12) cited in the application page 2, line 1 - line 6; claims 6-10 ----- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents.

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 2004

Date of mailing of the international search report

22/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Romano-Götsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004414

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 11 96 115 B (BAYER AG) 1 July 1965 (1965-07-01) cited in the application column 2, line 19 - line 25 column 3, line 63 - line 68; compounds M-P -----	1-10
Y	US 3 231 398 A (OTTO PAULI) 25 January 1966 (1966-01-25) column 2, line 29 - line 41; claim 4 -----	1-10
Y	LEHMANN, P.A.: "Stereoselectivity and affinity in molecular pharmacology. III. Structural aspects in the mode of action of natural and synthetic auxins" CHEM.-BIOL.INTERACTIONS, vol. 20, 1978, pages 239-249, XP009038007 page 240; table 1; compound 25 page 248 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004414

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9506408	A	09-03-1995	DE 4329419 A1 AU 7536394 A WO 9506408 A1 EP 0716569 A1 JP 9501941 T US 5672568 A	02-03-1995 22-03-1995 09-03-1995 19-06-1996 25-02-1997 30-09-1997
DE 4412330	A	12-10-1995	DE 4412330 A1 BE 1008747 A3 CH 689306 A5 CH 689002 A5 ES 2121509 A1 FR 2718438 A1 GB 2288395 A , B IT RM950193 A1 JP 7304712 A NL 1000102 C2 NL 1000102 A1 US 5675032 A	12-10-1995 02-07-1996 15-02-1999 15-07-1998 16-11-1998 13-10-1995 18-10-1995 11-10-1995 21-11-1995 19-01-1996 11-10-1995 07-10-1997
DE 1196115	B	01-07-1965	US 3231398 A BE 620069 A FR 1340844 A NL 280700 A	25-01-1966 25-10-1963
US 3231398	A	25-01-1966	BE 620069 A DE 1196115 B FR 1340844 A NL 280700 A	 01-07-1965 25-10-1963

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004414

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N39/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95/06408 A (BAYER AG ; HEUER LUTZ (DE); ROTHER HEINZ JOACHIM (DE)) 9. März 1995 (1995-03-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 4 - Zeile 8 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 12 Seite 4, Zeile 6 - Zeile 7 Seite 5	1-10
Y	DE 44 12 330 A (BAYER AG) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 1 - Zeile 6; Ansprüche 6-10 ----- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Romano-Götsch, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004414

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 11 96 115 B (BAYER AG) 1. Juli 1965 (1965-07-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 25 Spalte 3, Zeile 63 - Zeile 68; compounds M-P	1-10
Y	US 3 231 398 A (OTTO PAULI) 25. Januar 1966 (1966-01-25) Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 41; Anspruch 4	1-10
Y	LEHMANN, P.A.: "Stereoselectivity and affinity in molecular pharmacology. III. Structural aspects in the mode of action of natural and synthetic auxins" CHEM.-BIOL. INTERACTIONS, Bd. 20, 1978, Seiten 239-249, XP009038007 Seite 240; Tabelle 1; compound 25 Seite 248	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9506408	A	09-03-1995	DE 4329419 A1	02-03-1995
			AU 7536394 A	22-03-1995
			WO 9506408 A1	09-03-1995
			EP 0716569 A1	19-06-1996
			JP 9501941 T	25-02-1997
			US 5672568 A	30-09-1997
DE 4412330	A	12-10-1995	DE 4412330 A1	12-10-1995
			BE 1008747 A3	02-07-1996
			CH 689306 A5	15-02-1999
			CH 689002 A5	15-07-1998
			ES 2121509 A1	16-11-1998
			FR 2718438 A1	13-10-1995
			GB 2288395 A ,B	18-10-1995
			IT RM950193 A1	11-10-1995
			JP 7304712 A	21-11-1995
			NL 1000102 C2	19-01-1996
			NL 1000102 A1	11-10-1995
			US 5675032 A	07-10-1997
DE 1196115	B	01-07-1965	US 3231398 A	25-01-1966
			BE 620069 A	
			FR 1340844 A	25-10-1963
			NL 280700 A	
US 3231398	A	25-01-1966	BE 620069 A	
			DE 1196115 B	01-07-1965
			FR 1340844 A	25-10-1963
			NL 280700 A	